



BC

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 897 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 01 N 37/08**  
A 01 N 43/828

②① Aktenzeichen: 199 33 897.3  
②② Anmeldetag: 22. 7. 1999  
④③ Offenlegungstag: 25. 1. 2001

DE 199 33 897 A 1

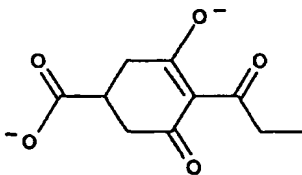
⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Rademacher, Wilhelm, Dr., 67117 Limburgerhof,  
DE; Bowe, Steven, 68766 Hockenheim, DE;  
Westphalen, Karl-Otto, Dr., 67346 Speyer, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Stress

⑤⑦ Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Stress, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanze mit Prohexadion oder seinen landwirtschaftlich verwendbaren Salze, insbesondere das Calciumsalz (I) behandelt wird.

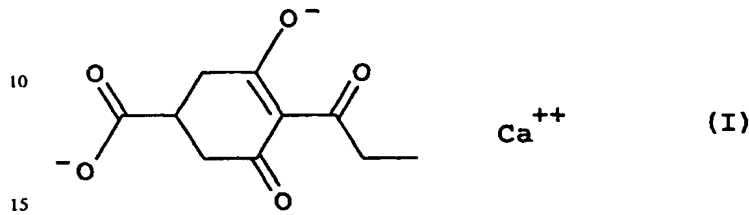


Ca<sup>++</sup> (I)

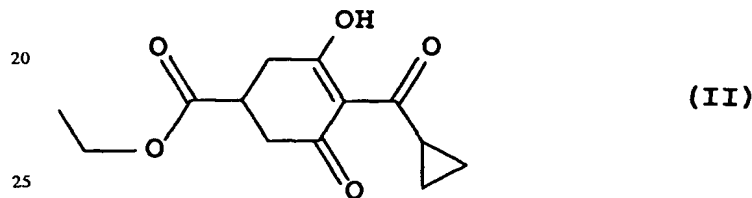
DE 199 33 897 A 1

## Beschreibung

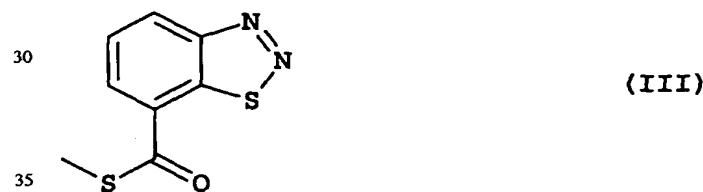
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide dadurch gekennzeichnet, daß die Kulturpflanze mit Prohexadion oder seinen landwirtschaftlich verwendbaren Salzen, besonders das Calciumsalz (I),



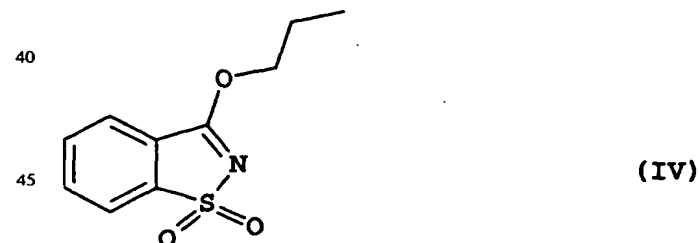
oder Trinexapac-ethyl (II)



oder mit Acibenzolar-S-methyl (= Benzothiadiazole) (III)



oder mit Probenazol (IV)



behandelt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Widerstandskraft der Pflanze gegen die herbiziden Wirkstoffe Glyphosate, Glufosinateammonium, herbizide Wirkstoffe der Formel V, Cyclohexenone wie Sethoxydim, Cycloxydim, Tepraloxymid oder Clefoxydim und Bromoxynil erhöht. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Prohexadion, Trinexapac-ethyl, Acibenzolar-S-methyl (= Benzothiadiazole) und/oder Probenazol sowie deren landwirtschaftlich verwendbaren Salze zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide.

Die Produktivität von Kulturpflanzen kann in vielfältiger Weise durch Streßfaktoren reduziert werden. Zu nennen sind hier unter anderem: Virenerkrankungen, bakterielle und pilzliche Pathogene, schädigende Insekten, Nematoden, Schnecken, Wildverbiß, Hitze, Kühle, Kälte, Wassermangel, zu hoher Wassergehalt des Bodens, Bodenversalzung, zu hohe Strahlungsintensität, Konkurrenz um Licht, Wasser und Nährstoffe durch Begleitflora, zu hoher Ozongehalt in der die Pflanzen umgebenden Luft, pflanzenschädigende Emissionen, z. B. aus Industriebetrieben oder Kraftfahrzeugen, unsachgemäße oder nicht optimal auszubringende Herbizidanwendungen, besonders in Obst- und Weinkulturen, Behandlungen mit Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Bioregulatoren oder Blattdüngern von zu geringer Selektivität, Blattapplikationen von Pflanzenschutzmitteln oder Düngern während intensiver Sonneneinstrahlung.

Die meisten der genannten Stressoren können allgemein als "Chemischer Streß" zusammengefaßt werden. Hier sind nur im begrenzten Umfang Möglichkeiten für Gegenmaßnahmen gegeben. Zu nennen ist hier insbesondere der Einsatz von Antidots zur Minimierung herbizidbedingter Schäden bei Kulturpflanzen. Der Einsatz von Antidots beschränkt sich jedoch auf bestimmte herbizide Wirkstoffklassen und ist nur für Gramineen von Bedeutung. Antidots für Totalherbizide wie Glyphosate oder Glufosinate-ammonium sind nicht für die Praxis verfügbar, da ihr Einsatz nicht zu befriedigenden

Resultaten führt.

Eine neuartige Methode zur Verbesserung der pflanzlichen Produktivität besteht darin, daß man die natürlichen Abwehrreaktionen einer Pflanze gegen pilzliche Stressoren vor dem Einsetzen einer Pilzinfektion durch geeignete exogene Signale auslöst, um so die Auswirkungen des Stresses zu minimieren. Bekannt sind z. B. folgende Mittel: "Bion" (Wirkstoff: Acibenzolar-S-methyl) zur Induktion der Resistenz gegen Mehltau (*Erysiphe graminis*) bei Getreide, und "Oryzema" (Wirkstoff: Probenazol) zur Induktion der Resistenz gegen *Pyricularia oryzae* in Reis, Annu. Rev. Phytopath. 35: 349-72 (1997).

Von den Acylcyclohexandione Prohexadion-Ca und Trinexapac-ethyl ist bekannt, daß sie eine Wirkung gegen Feuerbrandbefall ausüben. Feuerbrand wird durch das Bakterium *Erwinia amylovora* ausgelöst und richtet insbesondere bei Birne, Apfel und Quitte Schäden an.

An einigen Stellen wird pauschal erwähnt, daß Acylcyclohexandione wie Prohexadion-Ca oder Trinexapac-ethyl zu einem Schutz von Kulturpflanzen gegen biotische und abiotische Stressoren führt [z. B. EP 0 123 001 A1, Seite 27, Zeilen 20 und 21 (für Prohexadion und verwandte Substanzen) oder für Trinexapac-ethyl und verwandte Verbindungen in EP 0 126 713]. Konkrete Beispiele werden dabei jedoch nicht angeführt.

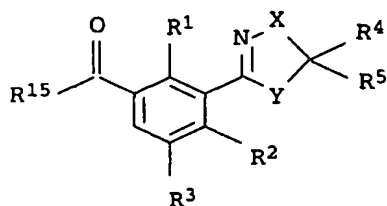
Prohexadion-Ca und Trinexapac-ethyl und weitere strukturell ähnliche Acylcyclohexandione sind als Wachstumsretardanten, eine bestimmte Gruppe von Bioregulatoren, bekannt. Die genannten Verbindungen unterbinden die Biosynthese von Gibberellinen. Bestimmte Gibberelline bewirken unter anderem eine Streckung der pflanzlichen Zellen, beeinflussen somit in erheblichem Maße das pflanzliche Längenwachstum. Eine Behandlung mit Prohexadion-Ca oder Trinexapac-ethyl führt demgemäß zu gedrungeneren Pflanzen, was von praktischer Bedeutung sein kann (z. B. Reduktion der Lagerneigung bei Getreide, Verlängerung des Mähintervalls bei Rasengräsern).

Andere Typen von Wachstumsretardanten sind verschiedentlich auf ihre Fähigkeit hin untersucht worden, ob sie bei Kulturpflanzen eine Resistenz gegen biotischen oder abiotischen Streß induzieren können. Bekannt ist, daß Triazolyle, wie Paclobutrazol und Uniconazole aufgrund ihrer strukturellen Nähe zu bestimmten Fungiziden eine gewisse pilzabtötende Wirkung aufweisen [vergl. Rademacher, 1991, pp. 169-200, in: Plant Biochemical Regulators, H. W. Gausman (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York]. Eine induzierte Resistenz gegen Pilzbefall liegt hier demgemäß nicht vor. Arbeiten von A. Gilley und R. A. Fletcher [Journal of Plant Physiology 153: 200-207 (1998)] belegen, daß durch Paclobutrazol Weizenkeimlinge bis zu einem gewissen Grad gegen das Herbizid Paraquat widerstandsfähig gemacht werden können. Aus der einschlägigen Literatur ist jedoch nicht ersichtlich, daß ein durch Wachstumsretardanten hervorgerufener kompakterer Wuchs generell zu einer erhöhten Resistenz gegen chemischen Streß führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demgemäß die Entwicklung eines einfachen Verfahrens, mit dessen Hilfe die Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemische Stressoren, insbesondere gegen Herbizide, in breiterem Umfang verbessert wird.

Überraschend wurde nun gefunden, daß Probenazol, Acibenzolar-S-methyl, Prohexadion-Ca und Trinexapac-ethyl eine Resistenz gegen chemische Stressoren, vor allem Herbiziden, induzieren.

Bei Behandlung der Pflanzen mit Probenazol, Acibenzolar-S-methyl, Prohexadion-Ca und Trinexapac-ethyl war eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide festzustellen. Dieser Effekt wurde vor allem bei Applikation der Herbizide Glyphosate, Glufosinate-ammonium, Verbindungen der Formel (V), Cyclohexenon-Herbiziden wie Sethoxydim, Cycloxydim, Tepraloxymid oder Clefoxydim und bei Bromoxynil beobachtet.



V

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

$R^1$ ,  $R^2$  Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylthio,  $Cl$ - $C_6$ -Alkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylsulfinyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylsulfonyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Halogenalkylsulfonyl;

$R^3$  Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;

$R^4$ ,  $R^5$  Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkoxy)- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-amino- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, [2,2-Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-hydrazino-1]- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyliminooxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio- $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Cyanoalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_4$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy, Hydroxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, Di-( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)-amino,  $COR^6$ , Phenyl oder Benzyl, wobei die beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

Nitro, Cyano,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy;

oder

$R^4$  und  $R^5$  bilden gemeinsam eine  $C_2$ - $C_6$ -Alkandiyli-Kette, die ein- bis vierfach durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein kann und/oder durch Sauerstoff oder einen gegebenenfalls  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituierten Stickstoff unterbrochen sein kann;

oder

$R^4$  und  $R^5$  bilden gemeinsam mit dem zugehörigen Kohlenstoff eine Carbonyl- oder eine Thiocarbonylgruppe;

$R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $C_2$ - $C_4$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy oder NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

X O, S, NR<sup>9</sup>, CO oder CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>;

5 Y O, S, NR<sup>12</sup>, CO oder CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>;

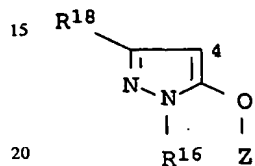
R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxycarbonyl oder CONR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>;

oder

10 R<sup>4</sup> und R<sup>9</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>10</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl-Kette, die ein- bis vierfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann und/oder durch Sauerstoff oder einen gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Stickstoff unterbrochen sein kann;

R<sup>15</sup> ein in 4-Stellung verknüpftes Pyrazol der Formel II



II

wobei

R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

Z H oder SO<sub>2</sub>R<sup>17</sup>;

25 R<sup>17</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Phenyl oder Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert ist und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen trägt:

Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy;

R<sup>18</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

bedeuten;

30 wobei X und Y nicht gleichzeitig für Sauerstoff oder Schwefel stehen;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

Die folgende Liste von Verbindungen mit herbizider Wirkung zeigt mögliche Wirkstoffe auf, bei denen ebenfalls bei Behandlung der Pflanzen mit Probenazol, Acibenzolar-5-methyl, Prohexadion-Ca und Trihexapac-ethyl eine höhere Widerstandskraft gegen das betreffende Herbizide beobachtet werden kann. Die Liste ist jedoch nicht auf diese Wirkstoffe

beschränkt.

35 b1 1,3,4-Thiadiazolen:

buthidazole, cyprazole

b2 Amide:

allidochlor (CDAA), benzoylprop-ethyl, bromobutide, chlorthiamid, dimepiperate, dimethenamid, diphenamid, etobenzanid (benzchlomet), flamprop-methyl, fosamin, isoxaben, monalide, naptalame, pronamid (propyzamid), propanil

40 b3 Aminophosphorsäuren:

bilanafos, (bialaphos), buminafos, glufosinate-ammonium, glyphosate, sulfosate

b4 Aminotriazolen:

amitrol

45 b5 Anilide:

anilofos, mefenacet

b6 Aryloxyalkansäuren:

2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, dichlorprop, dichlorprop-P, dichlorprop-P (2,4-DP-P), fenoprop (2,4,5-TP), fluoroxyppyr, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamide, napropanilide, triclopyr

50 b7 Benzoesäuren:

chloramben, dicamba

b8 Benzothiadiazinonen:

bentazon

b9 Bleacher:

55 clomazone (dimethazone), diflufenican, fluorochloridone, flupoxam, fluridone, pyrazolate, sulcotrione (chlormesulone)

b10 Carbamaten:

asulam, barban, butylate, carbetamid, chlorbufam, chlorpropham, cycloate, desmedipham, diallate, EPTC, esprocab, molinate, orbencarb, pebulate, phenisopham, phenmedipham, propham, prosulfocarb, pyributicarb, sulfallate (CDEC), terbucarb, thiobencarb (benthiocarb), tiocarbazil, triallate, vernolate

60 b11 Chinolinsäuren:

quinclorac, quinmerac

b12 Chloracetaniliden:

acetochlor, alachlor, butachlor, butenachlor, diethatyl ethyl, dimethachlor, metazachlor, metolachlor, pretilachlor, propachlor, prynachlor, terbuchlor, thenylchlor, xylachlor

65 b13 Cyclohexenonen:

alloxydim, caloxydim, clethodim, cloproxydim, cycloxydim, sethoxydim, tralkoxydim, 2-[1-[2-(4-Chlorphenoxy)propoxyimino]butyl]3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on

b14 Dichlorpropionsäuren:

# DE 199 33 897 A 1

dalapon	
b15 Dihydrobenzofurane:	
ethofumesate	
b16 Dihydrofuran-3-one:	
flurtamone	5
b17 Dinitroaniline:	
benefin, butralin, dinitramin, ethalfluralin, fluchloralin, isopropalin, nitratin, oryzalin, pendimethalin, prodiamine, profluralin, trifluralin	
b18 Dinitrophenole:	
bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetat, dinoterb, DNOC	10
b19 Diphenylether:	
acifluorfen-sodium, aclonifen, bifenox, chlornitrofen (CNP), difenoxuron, ethoxyfen, fluorodifen, fluoroglycofen-ethyl, fomesafen, furyloxyfen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxyfluorfen	
b20 Dipyridylene:	
cyperquat, difenzoquat-methylsulfat, diquat, paraquat dichlorid	15
b21 Harnstoffe:	
benzthiazuron, buturon, chlorbromuron, chloroxuron, chlortoluron, cumyluron, dibenzyluron, cycluron, dimefuron, diuron, dymron, ethidimuron, fenuron, fluormeturon, isoproturon, isouron, karbutilat, linuron, methabenzthiazuron, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, siduron, tebuthiuron, trimeturon	20
b22 Imidazole:	
isocarbamid	
b23 Imidazolinone:	
imazamethapyr, imazapyr, imazaquin, imazethabenz-methyl (imazame), imazethapyr	
b24 Oxadiazole:	
methazole, oxadiargyl, oxadiazon	25
b25 Oxirane:	
tridiphane	
b26 Phenole:	
bromoxynil, ioxynil	
b27 Phenoxyphenoxypropionsäureester:	30
clodinafop, cyhalofop-butyl, diclofop-methyl, fenoxapropethyl, fenoxaprop-p-ethyl, fenthiapropethyl, fluazifop-butyl, fluazifop-p-butyl, haloxyfop-ethoxyethyl, haloxyfop-methyl, haloxyfop-p-methyl, isoxapyrifop, propaquizafop, quizalofopethyl, quizalofop-p-ethyl, quizalofop-tefuryl	
b28 Phenyllessigsäuren:	
chlorfenac (fenac)	35
b29 Phenylpropionsäuren:	
chlorophenprop-methyl	
b30 Protoporphyrinogen-IX-Oxydase-Hemmer:	
benzofenap, cinidon-ethyl, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, flupropacil, fluthiacet-methyl, pyrazoxyfen, sulfentrazone, thidiazimin	40
b31 Pyrazole:	
nipyraclufen	
b32 Pyridazine:	
chloridazon, maleic hydrazide, norflurazon, pyridate	45
b33 Pyridincarbonsäuren:	
clopyralid, dithiopyr, picloram, thiazopyr	
b34 Pyrimidylethern:	
pyrithiobac-säure, pyrithiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127	
b35 Sulfonamide:	
flumetsulam, metosulam	50
b36 Sulfonylharnstoffe:	
amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-methyl, chlorimuron-ethyl, chloresulfuron, cinosulfuron, cyclosulfamuron, et-hamsulfuron methyl, ethoxysulfuron, flazasulfuron, halosulfuronmethyl, imazosulfuron, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, rimsulfuron, sulfometuron-methyl, thifensulfuron-methyl, triasulfuron, tribenuron-methyl, triflusulfuron-methyl	55
b37 Triazine:	
ametryn, atrazin, aziprotryn, cyanazine, cyprazine, desmetryn, dimethamethryn, dipropetryn, eglinazin-ethyl, hexazinon, procyzazine, prometon, prometryn, propazin, sechumeton, simazin, simetryn, terbumeton, terbutryn, terbutylazin, trietazin	
b38 Triazinone:	60
ethiozin, metamitron, metribuzin	
b39 Triazolcarboxamide:	
triazofenamid	
b40 Uracile:	
bromacil, lenacil, terbacil	65
b41 Verschiedene:	
benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, butamifos, cafenstrole, chlorthal-dimethyl (DCPA), cinmethylin, dichlo-benil, endothall, fluorbentranil, mefluidide, perfluidone, piperophos	

Durch die Behandlung der Pflanzen mit Probenazol, Acibenzolar-5-methyl, Prohexadion-Ca und Trihexapac-ethyl können die Flavonoide Eriodictyol, Proanthocyanidine, die am C-Atom 3 mit Wasserstoff substituiert sind, z. B. Luteoforol, Luteoliflavan, Apigeniflavan und Tricetiflavan, sowie homogene und heterogene Oligomere und Polymere aus den genannten und strukturell verwandten Substanzen vermehrt gebildet werden.

Erhöhte Konzentrationen der Phenole Hydroxyzimtsäuren (p-Cumarsäure, Ferulasäure, Sinapinsäure), Salicylsäure oder Umbelliferon, einschließlich der aus ihnen gebildeten homogenen und heterogenen Oligomere und Polymere können nach Applikation der Verbindungen Behandlung der Pflanzen mit Probenazol, Acibenzolar-5-methyl, Prohexadion-Ca und Trihexapac-ethyl auf Pflanzen festgestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit gutem Erfolg bei folgenden Kulturpflanzen anwenden:

1. bei Gramineen, insbesondere bei Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Mais, Hirse, Reis oder Zuckerrohr
2. insbesondere bei Reis, Mais und Zuckerrohr
3. bei den Dikotylen wie Zuckerrübe, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Soja, Baumwolle, Obstkulturen wie Apfel und Birne, sowie bei Weinreben.

Die Beispiele 1-4 aus Gewächshausversuchen belegen die erfindungsgemäße Wirkung von Acibenzolar-S-methyl, Probenazol und der Acylcyclohexadione Prohexadion-Ca und Trinexapac-ethyl auf die Induktion von Resistenz gegen chemischen Streß bei Kulturpflanzen. Bei Versuchen zur antidotierenden Wirkung gegen Herbizide wurden Testpflanzen in Plastiktöpfen von ca. 300 ml Volumen auf lehmigen Sand mit ungefähr 3% Humusanteil und ausreichender Nährstoffversorgung unter Gewächshausbedingungen kultiviert. Die resistenzinduzierenden Wirkstoffe wurden dabei auf verschiedene Weisen appliziert:

- Bei einer Saatgutbehandlung wird das Saatgut der zu schützenden Kulturpflanzen unter guter Durchmischung mit geeigneten wäßrigen oder pulvrigen Aufbereitungen der betreffenden Substanz eingequollen bzw. inkrustiert bis ein trockenes und aussäfähiges Saatgut vorliegt. Bei Bedarf kann die Verteilung und Haftung des Wirkstoffes durch Zugabe von sogenannten "Stickers" (aber auch Milch, Bier, Honig) verbessert werden. In den hier beschriebenen Fällen wurden 100 ml an wäßriger Lösung mit der entsprechenden Menge an resistenzinduzierendem Wirkstoff für 1 kg an Saatgut verwendet. Bei guter Durchmischung war die Flüssigkeitsaufnahme unter Raumbedingungen nach ca. 3 Stunden abgeschlossen. Nach dem Auflaufen wurden die derart vorbehandelten Pflanzen bei einer Sproßlänge von 12 bis 18 cm (je nach Pflanzenart) mit wäßrigen Aufbereitungen verschiedener herbizider Wirkstoffe besprüht.
- Es ist auch möglich, während des Aussävorganges Granulate mit den resistenzinduzierenden Wirkstoffen in der Nähe des Saatkorns abzulegen.
- Bei Spritzapplikationen wird eine wäßrige Aufbereitung der resistenzinduzierenden Verbindung vor, nach oder zusammen mit einem Herbizid ausgebracht. Die Anwendung kann auf bereits etablierte Pflanzen erfolgen oder nach erfolgter Aussaat auf die Oberfläche des noch nicht bewachsenen Saatbeetes. Bei den vorliegenden Beispielen wurde die resistenzinduzierende Verbindung in wäßriger Aufbereitung jeweils gemeinsam mit verschiedenen Herbiziden auf Jungpflanzen von 12 bis 18 cm Sproßlänge appliziert.

In allen Fällen erfolgte eine visuelle Ermittlung des jeweiligen Schädigungsgrades ungefähr 20 Tage nach Herbizidbehandlung.

# DE 199 33 897 A 1

## Beispiel 1

Antidotisierende Wirkung von Probenazol, Prohexadion-Ca und Acibenzolar-S-methyl gegen Glyphosate bei Reis (Saatgutapplikation)

Wirkstoff	Aufwandmenge		% Blattschädigung bei Sorte	
	[g AS/ha]	[mg AS/kg Saatgut]	"Koshihikari" (Japonica-Typ)	"Thaibonnet" (Indica-Typ)
Glyphosate	125	—	15	70
+ Probenazol	125	10	10	15
+ Probenazol	125	30	10	15
+ Probenazol	125	100	45	15
+ Probenazol	125	300	30	15
+ Prohexadion-Ca	125	1	15	25
+ Prohexadion-Ca	125	3	15	25
+ Prohexadion-Ca	125	10	15	25
+ Prohexadion-Ca	125	30	45	30
+ Acibenzolar-S-methyl	125	10	15	15
+ Acibenzolar-S-methyl	125	30	15	15
+ Acibenzolar-S-methyl	125	100	15	15
+ Acibenzolar-S-methyl	125	300	65	15
Glyphosate	250	—	35	80
+ Probenazol	250	10	65	45
+ Probenazol	250	30	70	45
+ Probenazol	250	100	65	45
+ Probenazol	250	300	85	45

DE 199 33 897 A 1

	+ Prohexadion-Ca	250	1	70	65
5	+ Prohexadion-Ca	250	3	80	65
	+ Prohexadion-Ca	250	10	60	65
	+ Prohexadion-Ca	250	30	90	65
10	+ Acibenzolar-S-methyl	250	10	55	55
	+ Acibenzolar-S-methyl	250	30	55	55
15	+ Acibenzolar-S-methyl	250	100	55	55
	+ Acibenzolar-S-methyl	250	300	65	55

20

Beispiel 2

Antidotisierende Wirkung von Probenazol, Prohexadion-Ca und Acibenzolar-S-methyl gegen Clefoxydim bei Reis  
(Saatgutapplikation)

25

Wirkstoff	Aufwandmenge		% Blattschädigung bei Sorte	
	[g AS/ha]	[mg AS/ kg Saat- gut]	"Koshihikari" (Japonica— Typ)	"Thaibon- net" (Indica— Typ)
Clefoxydim	50	—	35	65
+ Probenazol	50	10	45	25
+ Probenazol	50	30	45	25
+ Probenazol	50	100	45	25
+ Probenazol	50	300	45	25
+ Prohexadion—Ca	50	1	30	20
+ Prohexadion—Ca	50	3	45	20
+ Prohexadion—Ca	50	10	45	20
+ Prohexadion—Ca	50	30	55	30
+ Acibenzolar—S—methyl	50	10	75	40
+ Acibenzolar—S—methyl	50	30	75	40
+ Acibenzolar—S—methyl	50	100	75	40
+ Acibenzolar—S—methyl	50	300	80	40
Clefoxydim	100	—	70	65



# DE 199 33 897 A 1

+ Probenazol	100	10	45	35
+ Probenazol	100	30	45	35
+ Probenazol	100	100	45	35
+ Probenazol	100	300	45	35
+ Prohexadion-Ca	100	1	55	45
+ Prohexadion-Ca	100	3	55	45
+ Prohexadion-Ca	100	10	55	45
+ Prohexadion-Ca	100	30	55	45
+ Acibenzolar-S-methyl	100	10	65	20
+ Acibenzolar-S-methyl	100	30	80	20
+ Acibenzolar-S-methyl	100	100	80	20
+ Acibenzolar-S-methyl	100	300	70	30

## Beispiel 3

Antidotisierende Wirkung von Probenazol und Prohexadion-Ca gegen Glyphosate bei Reis (Blattapplikation)

Wirkstoff	Aufwandmenge [g/ha Aktiv- substanz]	% Blattschädigung bei Sorte	
		"Koshihikari" (Japonica- Typ)	"Thaibonnet" (Indica-Typ)
Glyphosate	125	10	65
+ Probenazol	125 + 125	15	35
+ Probenazol	125 + 250	15	35
+ Probenazol	125 + 500	15	35
+ Prohexadion-Ca	125 + 16	55*	35*
+ Prohexadion-Ca	125 + 31	55*	35*
+ Prohexadion-Ca	125 + 62	55*	35*
+ Prohexadion-Ca	125 + 125	55*	35*
+ Acibenzolar-S-methyl	125 + 62	20	40
+ Acibenzolar-S-methyl	125 + 125	20	40
+ Acibenzolar-S-methyl	125 + 250	20	40

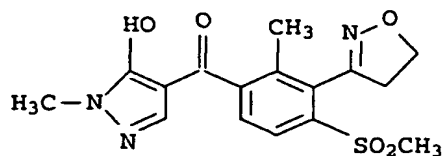
	+ Acibenzolar-S-methyl	125 + 500	20	40
5	Glyphosate	250	30	75
	+ Probenazol	250 + 125	15	65
	+ Probenazol	250 + 250	15	65
10	+ Probenazol	250 + 500	15	65
	+ Probenazol	250 + 1000	15	65
15	+ Prohexadion-Ca	250 + 31	75*	35*
	+ Prohexadion-Ca	250 + 62	80*	55*
	+ Prohexadion-Ca	250 + 125	80*	75*
20	+ Prohexadion-Ca	250 + 250	85*	nb**/**
	+ Acibenzolar-S-methyl	250 + 125	40	65
25	+ Acibenzolar-S-methyl	250 + 250	40	65
	+ Acibenzolar-S-methyl	250 + 500	40	75
30	+ Acibenzolar-S-methyl	250 + 1000	40	75

\* Sproßlänge reduziert

\*\* ng = nicht gewertet, da atypische Entwicklung

#### Beispiel 4

Antidotisierende Wirkung von Probenazol gegen Verbindung A bei Reis (Blattapplikation) bei Beibehaltung der Selektivität gegenüber dem Ungras Echinochloa crus-galli



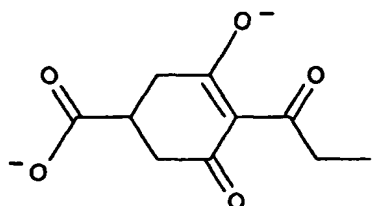
Verbindung A

Wirkstoff	Aufwandmenge	% Blattschädigung bei
	[g/ha Aktivsubstanz]	Japonica-Reis
		"Koshihikari"
Verbindung A	31	35
+ Probenazol	31 + 16	25
+ Probenazol	31 + 31	25

+ Probenazol	31 + 62	25
+ Probenazol	31 + 125	25
Verbindung A	62	75
+ Probenazol	62 + 16	45
+ Probenazol	62 + 31	45
+ Probenazol	62 + 62	45
+ Probenazol	62 + 125	45

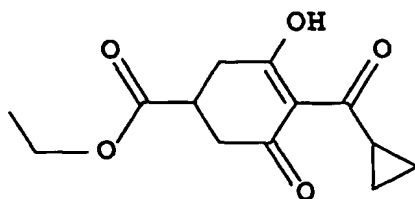
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kulturpflanze mit Prohexadion oder seinen landwirtschaftlich verwendbaren Salzen, insbesondere das Calciumsalz (I) behandelt wird.



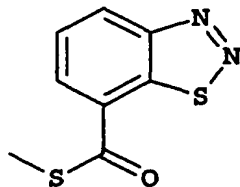
Ca<sup>++</sup> (I)

2. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kulturpflanze mit Trinexapacethyl (II) behandelt wird.



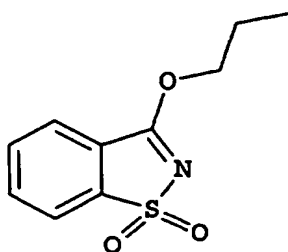
(II)

3. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kulturpflanze mit Acibenzolar-S-methyl (= Benzothiadiazole) (III) behandelt wird.



(III)

4. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kulturpflanze mit Probenazol (IV) behandelt wird.



(IV)

5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe bei Kulturpflanzen als Saatgutbehandlung in Aufwandmengen von 0,1 bis 10.000 mg/kg, vorzugsweise von 0,3 bis 1.000 mg/kg appliziert werden.

6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe zur Verbesserung der Widerstandskraft gegen Herbizide auf Jungpflanzen vor dem Auspflanzen ins Feld durch Gieß- oder Spritzapplikation durchgeführt werden.

7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe zur Verbesserung der Widerstandskraft gegen Herbizide zusammen mit den betreffenden Herbiziden als Spritz- oder Streuapplikation in den Lebensraum der Pflanzen ausgebracht werden.

8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Kulturpflanzen um Gramineen, insbesondere um Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Mais, Hirse, oder Reis handelt.

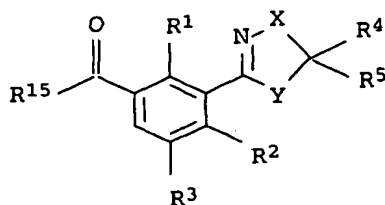
9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Kulturpflanzen um Gramineen, insbesondere um Reis, Mais oder Zuckerrohr handelt.

10. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Kulturpflanzen um Dikotyledonen, insbesondere um Zuckerrübe, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Soja, Baumwolle, Obstkulturen wie Apfel und Birne sowie um Reben handelt.

11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Widerstandskraft gegen den herbiziden Wirkstoff Glyphosate erhöht wird.

12. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Widerstandskraft gegen den herbiziden Wirkstoff Glufosinate-ammonium erhöht wird.

13. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Widerstandskraft gegen den herbiziden Wirkstoff der Formel V erhöht wird.



V

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylsulfonyl;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy)-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, [2,2-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-hydrazino-1]-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyliminoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Cyanoalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-amino, COR<sup>6</sup>, Phenyl oder Benzyl, wobei die beiden letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder eine bis

drei der folgenden Gruppen tragen können:

Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy;

oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl-Kette, die ein- bis vierfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann und/oder durch Sauerstoff oder einen gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Stickstoff unterbrochen sein kann;

oder

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bilden gemeinsam mit dem zugehörigen Kohlenstoff eine Carbonyl- oder eine Thiocarbonylgruppe;

R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy oder NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>;

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

X O, S, NR<sup>9</sup>, CO oder CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>;

Y O, S, NR<sup>12</sup>, CO oder CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>;

# DE 199 33 897 A 1

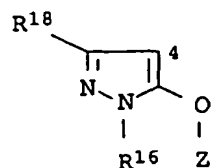
R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxycarbonyl oder CONR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>;

oder

R<sup>4</sup> und R<sup>9</sup> oder R<sup>4</sup> und R<sup>10</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>13</sup> bilden gemeinsam eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl-Kette, die ein- bis vierfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann und/oder durch Sauerstoff oder einen gegebenenfalls C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Stickstoff unterbrochen sein kann;

R<sup>15</sup> ein in 4-Stellung verknüpftes Pyrazol der Formel II



II

wobei

R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

Z H oder SO<sub>2</sub>R<sup>17</sup>;

R<sup>17</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Phenyl oder Phenyl, das partiell oder vollständig halogeniert ist und/oder eine bis drei der folgenden Gruppen trägt:

Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy;

R<sup>18</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl

bedeuten;

wobei X und Y nicht gleichzeitig für Sauerstoff oder Schwefel stehen;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

14. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Widerstandskraft gegen Cyclohexanon-Herbizide wie Sethoxydim, Cycloxydim, Tepraloxymid oder Clefoxydim erhöht wird.

15. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Widerstandskraft gegen das Herbizid Bromoxynil erhöht wird.

16. Verwendung von Prohexadion, Trinexapac-ethyl, Acibenzolar-S-methyl (= Benzothiadiazole) und/oder Probenazol sowie deren landwirtschaftlich verwendbaren Salze zur Erhöhung der Widerstandskraft von Kulturpflanzen gegen chemischen Streß, ausgelöst insbesondere durch ungenügend selektive oder unsachgemäß applizierte Herbizide.

- Leerseite -